

CONTINUOUS PRODUCTION OF METHYL METHACRYLATE RESIN PLATES

Patent number: JP54056662
Publication date: 1979-05-07
Inventor: YUYAMA MASAHIRO; HANAMURA TEIZOU; MORIYA
MASAHIKO; SAKURAMOTO AKIRA; YANASE
MASATAKA
Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO
Classification:
- international: B29C5/00
- european:
Application number: JP19770123198 19771013
Priority number(s): JP19770123198 19771013

Report a data error here

Abstract of JP54056662

PURPOSE: A polymerization initiator is added to a syrup with high content of methyl methacrylate polymer and the polymerization is completed to produce title resin plates in short times.

CONSTITUTION: Methyl methacrylate monomers are fed into the first reaction section in the first reaction zone where a plurality of reaction sections are arranged in series and at the same time a radical polymerization initiator is supplied into 2 or more reaction sections including the first reaction section. Then almost parts of monomer in syrup are polymerized in each reaction section under such conditions that the remaining concentration of the initiator may be 1/2-1/1000 of the initial concentration at the start of the polymerization. Subsequently, the syrup is introduced into the second reaction zone and kept under conditions of temperature and time that the rest of the monomer is polymerized and the remaining concentration of the initiator can be neglected to make the polydispersity of polymerization degree distribution 3.0 or less that is expressed as a ratio of the weight average polymerization degree to the number average polymerization degree. After a radical polymerization initiator is added to the syrup, the mixture is fed into a space formed between two moving bands to complete the polymerization.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑫公開特許公報 (A)

昭54—56662

⑤Int. Cl.²
B 29 C 5/00識別記号 ⑥日本分類
25(5) F 1
26(3) A 111庁内整理番号 ⑬公開 昭和54年(1979)5月7日
7005—4F発明の数 1
審査請求 未請求

(全 20頁)

⑭メチルメタクリレート系樹脂板の連続製造方
法

⑰特 願 昭52—123198

⑱出 願 昭52(1977)10月13日

⑲発 明 者 湯山正宏
新居浜市一宮町2丁目6番513
号同 花村禎三
新居浜市星越町7番3号⑲発 明 者 森谷雅彦
新居浜市前田町9番22号同 桜本朗
新居浜市一宮町2丁目6番343
号同 柳瀬誠孝
新居浜市磯浦町18番12号⑳出 願 人 住友化学工業株式会社
大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

メチルメタクリレート系樹脂板の連続製造方
法

2. 特許請求の範囲

- (1) メチルメタクリレートを主成分とする単量体を実質的に完全混合が達成される反応区域を2個以上直列に配列してなる第一の反応帯域の第一の反応区域に連続的に供給し、かつ、ラジカル重合開始剤を第一の反応区域を含む少なくとも2個の反応区域に連続的に供給し、少なくとも重合開始剤の供給される各反応区域における残留開始剤濃度が供給開始剤濃度の $1/2 \sim 1/1000$ 倍量となるよう各反応区域の条件を維持して、該反応帯域において最終シロップ中の重合体の大部分を生ぜしめ、次いで得られる反応混合物を実質的に押し出し流れが達成される第二の反応帯域に導いて、該反応帯域を通過する間に残量の重合体が生じ、かつ、残留開始剤濃度が実質的に無視できる

量になるよう該反応帯域の温度および平均滞留時間の条件を維持して最終シロップ中の重合体の重量平均重合度と数平均重合度の比で表わした重合度分布の多分散度が3.0以下であるシロップを連続的に製造し、次いで該シロップにラジカル重合開始剤を添加して重合性液状組成物となし、さらに上下位置関係にある二つの連続した移動バンドを同一方向へ同一速度で走行せしめ、該移動バンドの両辺にそれぞれ少なくとも1個の連続したガasketを両移動バンドに接触した状態で走行させて移動バンド間の空間をシールし、該組成物を該空間内に連続的に供給し、該組成物が重合する帯域を通過走行させて重合を完結せしめ、該移動バンド間の他端より板状重合物を取り出すことを特徴とするメチルメタクリレート系樹脂板の連続製造方法。

- (2) ラジカル重合開始剤として半減期が5秒以下となる温度が 180°C 以下であるラジカル重合開始剤を用いる特許請求の範囲第(1)項に記

戦の方法。

- (3) 供給される単量体の予熱にあたり単管を用いてレイノルズ数5,000以上で通過させる特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (4) 実質的に完全混合が達成される反応区域の数が2~10個である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (5) 単量体の予熱温度を変化させて第一の反応帯域の温度を制御する特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (6) 第一の反応帯域の各反応区域における撹拌レイノルズ数が2,000以上である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (7) 第一の反応帯域において生成する重合体の最終シロップ中の重合体に占める割合が60~99.5重量%である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (8) 少なくとも重合開始剤の供給される各反応区域における残留開始剤濃度が供給開始濃度の1/5~1/1000倍量で、かつ最終シロップ中

(3)

- (14) 最終シロップ中の残留開始剤濃度が0.01 ppm以下である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (15) 最終シロップ中の重合体含有率が15~80重量%であり、かつ25℃における粘度が0.5~10,000ポイズである特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (16) 最終シロップ中の重合体含有率が20~40重量%であり、かつ25℃における粘度が5~500ポイズである特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (17) シロップにラジカル重合開始剤を添加して重合性液状組成物となすにあたり、該前の工程で製造されるシロップの濃度を調節して、重合体含有率が15~50重量%であり、かつ25℃における粘度が0.5~1,000ポイズであるよう調整して用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

の重合度分布の多分散度が2.5以下である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

- (9) 少なくとも重合開始剤の供給される各反応区域における残留開始剤濃度が供給開始剤濃度の1/10~1/500倍量で、かつ最終シロップ中の重合度分布の多分散度が2.2以下である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (10) 第二の反応帯域の温度が第一の反応帯域の温度より低くない温度である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (11) 第二の反応帯域における反応混合物の平均滞留時間が第一の反応帯域における平均滞留時間の0.1~2倍である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (12) 第二の反応帯域において逆混合係数が20%以下である撹拌方法を用いる特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。
- (13) 最終シロップ中の残留開始剤濃度が1 ppm以下である特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(4)

3. 発明の詳細な説明

本発明はメチルメタクリレート系樹脂板の品質を低下しないで作業性の良い適度な粘度を保有すると同時に製板時間が短縮できる重合体含有率の高いシロップを製造し、次いで該シロップに重合開始剤を添加し、重合を完結せしめて樹脂板を製造する方法に関する。

更に詳しくは、本発明はメチルメタクリレート系単量体とラジカル重合開始剤とを規定された反応条件下を順次通過させて、重合度分布が狭く、かつ、残留開始剤濃度が小さく、かつ、重合体含有率の高いシロップを安定に連続的に製造し、次いで該シロップにラジカル重合開始剤を添加して重合性液状組成物となし、さらに該組成物を二つの連続した移動バンド間で連続重合させて製板するメチルメタクリレート系樹脂板の連続製造方法に関する。

メチルメタクリレート系樹脂板は通常二枚のガラス板の間に重合開始剤およびメチルメタク

リレート系シロップからなる重合性液状組成物を注入し、加熱下に重合することにより得られている。

メチルメタクリレート系樹脂板の製造においては、注入の作業性を向上させると共に、生成樹脂板の品質を向上させ、かつ製板時間を短縮させる目的で、適当量の重合体が含まれるシロップが注入液として使用されている。このシロップは、注入前に重合開始剤その他の必要な添加剤が加えられると共に、その中に含まれている溶存空気を除去するため減圧下で脱気された後、ガasketでシールされた二枚のガラス板の間に注入される。注入の際にシロップの粘度が過度に低いときは液もれの原因となり、過度に高いときは注入時間を長く要するなどいずれも注入の作業性を低下させるので、注入されるシロップの粘度は適当な範囲に選ばなければならない。またシロップを使用することにより、重合時の発熱量が小さくなると共に、重合時に

(7)

ある二つの連続した移動バンドを同一方向へ、同一速度で走行せしめ、該移動バンドの両辺にそれぞれ少くとも1個の連続したガasketを両移動バンドに接触した状態で走行させて移動バンド間の空間をシールし、重合性液状組成物を該移動バンド間の空間に供給し、該組成物が重合する帯域を通過走行させて重合を完結せしめ、該移動バンド間の他端より板状重合物を取り出す連続製板方法である。

しかしこの方法は製造コストに占める設備費の割合が大きいので、セルキャスト法と比較して特に製板時間の短縮が要求される。製板時間の短縮は注入液として用いるシロップ中の重合体含有率を注入等の作業性の確保できる粘度の範囲内で、できるだけ高くすることにより達成されるが、一方このようなシロップを使用したことにより得られる樹脂板の品質が低下することになればそれだけ樹脂板の商品としての価値が低下し、製板時間短縮による製造コスト低減の効果はそれだけ相殺されることになるので、

(9)

おける重合体の収縮を小さくすることができるので、得られる樹脂板の表面状態が向上し、板厚のコントロールも容易となることが知られており、このような目的からはシロップ中の重合体含有率は高いほど好ましいことになる。さらに、シロップ中の重合体含有率が高いほど製板時間は大巾に短縮されるので、特にこの点からも重合体含有率はできるだけ高いことが好ましい。なお、このような目的に使用されるシロップは貯蔵安定性が大で、かつ、製板時には重合を阻害せず、また得られる樹脂板の品質を低下させないものでなければならない。

メタクリル樹脂板の製造は従来から、二枚のガラス板の間に重合させて製板する回分式のセルキャスト法で行われてきたが、近年二つの連続した移動バンド間で連続重合させて製板する連続キャスト法への転換が進められている。この連続キャスト法は例えば特公昭51-29916号公報に示されているように、上下位置関係に

(8)

使用するシロップは樹脂板の品質をできるだけ低下させず、好ましくは品質を向上させるものでなければならない。

製板時間を短縮するためシロップの重合体含有率を高めると通常は得られる樹脂板の平均重合度が低下して機械的強度が低下したり、シロップ中の低重合度重合体のために樹脂板の加熱成形時に発泡するなどの欠点が現われ易くなる。
一定温度条件下におけるシロップの粘度は重合体含有率と重合体の重量平均重合度により決定され、そのいずれに関しても高くなるほど粘度は高くなる関係にある。従って注入等の作業性から限られた粘度の上限以下の範囲内で重合体含有率をできるだけ高めるためには重量平均重合度は低いほど好ましいが、一方得られる樹脂板の平均重合度を低下させ、また樹脂板の加熱成形時における発泡を起し易くするのはシロップ中の低重合度重合体も一因であり、その量は重量平均重合度により決定され、数平均重合度が高いほど低分子量重合体の量は減少する関

(10)

係にあるので、数平均重合度は高いほど好ましいと見える。重合度分布を有する重合体では一般に重畳平均重合度は数平均重合度より大きく、両者の比で表わされる多分散度は重合度分布の広さの尺度として用いられるが、この表現を用いると多分散度の小さいシロップほど好ましいと見える。

また、シロップ中の残留開始剤濃度が高いとシロップ製造時の冷却中やシロップの貯蔵中にさらに重合が進行してシロップ中の重合体含有率および粘度が上昇して一定品質のものが得られ難い欠点を有する。またこのような重合の進行が実質的に認められない程度の微量の残留開始剤も貯蔵中のシロップの変質の原因となり、このようなシロップを用いて得られた樹脂板中の残留単量体含有率を増加させたり、樹脂板の加熱成形時に発泡し易くなるなど品質低下の原因にもなるので、残留開始剤濃度けできるだけ小さくする必要がある。なお、製板時間を短縮する方法としてシロップの重合体含有率を高め

(/ /)

進行につれて比較的急速に減少する経過をたどり、生成する重合体の重合度は初期の相当低重合度のものから最後は極めて高重合度のもので大巾に変化する。従って得られるシロップ中の重合体の重合度分布は極めて広くなり、重畳平均重合度が高く、数平均重合度が低いことになる。重畳平均重合度はシロップの粘度と直接的に関係があり、これが高いことは同じ重合体含有率で比較したときのシロップの粘度が高いことを意味し、ガラスセルまたは移動バンド間への注入作業に困難を来たすことになるので、これを容易にするためにはシロップ中の重合体含有率を低い段階に抑えなければならないことになり、製板時間の短縮はあまり期待できない。また数平均重合度が低いことは品質低下の原因となる低重合度重合体を比較的多く含有していることを意味し、このようなシロップを用いて得られる樹脂板の平均重合度の低下あるいは樹脂板の加熱成形時の発泡の原因となるなど品質低下を来たすことになり望ましくない。この方

(/ 3)

る代りに製板時に使用する重合開始剤濃度を増加させることもできるが、この場合は樹脂板の平均重合度が必然的に低下して品質低下が大きいので有利な方法とはいえない。

シロップの製造方法としては従来から種々の方法が提案がなされているが、いずれも上述の条件を部分的には満しているが、すべてを満しているものは知られておらず、製板時間を短縮すると得られる樹脂板の機械的強度が低下したり、加熱成形時に発泡し易くなるなど品質低下を招来し、製板時間の短縮が必ずしも経済性の向上につながらない欠点を有していた。

回分式によりシロップを製造する方法は通常攪拌槽型反応器を使用し、単量体を高温に加熱した後所定量の重合開始剤を添加するか、あるいは単量体と重合開始剤との混合物を高温に加熱して、十分な時間重合させて重合開始剤濃度が実質的に無視できる量になるまで減少させた後冷却してシロップを取り出している。この方法では開始剤濃度は反応初期には高く、反応の

(/ 2)

法で初めに使用する重合開始剤の濃度を増加させると得られるシロップ中の重合体の重畳平均重合度は低下し、注入作業の容易な粘度の範囲内での重合体含有率の上限は上昇するので製板時間はより短縮されるが、一方数平均重合度もこれに対応して低下するので樹脂板の品質低下が助長される結果となり得策でない。なお、この方法で得られるシロップは通常残留開始剤濃度が十分低くなっており、貯蔵安定性は比較的良好である。

他方、この回分式製造法において、十分な時間をかけて重合を行わないときは重合度分布の比較的狭いシロップが生成するが、残留開始剤濃度が高いので、冷却中および貯蔵中にさらに重合が進行して粘度が上昇する不都合が生じる。また、シロップの貯蔵安定性を増大させる目的で重合禁止剤を添加することも行われているが、製板時の重合時間を遅延させたり、着色の原因となるなどの欠点を有する。シロップの回分式製造時に連鎖移動剤を添加して高重合度重合体

(/ 4)

の生成を抑制する方法は、連鎖移動剤がシロップ中に残存した場合は製板時に影響を及ぼし、重合時間の遅延や得られる樹脂板の平均重合度の低下あるいは着色の原因となるなど好ましい方法とは言い難い。

これに対して連続式によりシロップを製造する方法もいくつか提案されている。管型反応器の一端より単量体と重合開始剤とを連続的に供給し、他端より生成するシロップを連続的に取り出す方法は先に述べた回分式の欠点を本質的に全く克服することができない。すなわち、反応液が細長い管型反応器を長手方向に向かって流れて行くときに生じる現象を、重合反応の時間的経過の観点から捉え、逆混合の影響を除けば回分式槽型反応器内の重合反応の時間的経過と同等であり、開始剤濃度は入口付近では高く、反応液の前進につれて比較的急速に減少して出口付近では実質的に無視できる量になる経過をたどり、生成する重合体の重合度は入口付近の相当低重合度のもので出口付近の極めて

(1 / 5)

高重合度のもので大巾に変化して、得られるシロップ中の重合体の重合度分布は極めて広いものになる。

一方、この方法で十分な温度あるいは滞留時間をかけて重合を行わないときは重合度分布の比較的狭いシロップが生成するが、シロップの貯蔵安定性が乏しいことも回分式槽型反応器で十分な時間をかけて行わないときと同様である。すなわち、連続式管型反応器においても、得られる樹脂板の品質を低下させない範囲内での製板時間の短縮はあまり期待できない。

また、攪拌槽型反応器入口から単量体と重合開始剤とを連続的に供給し、出口から生成するシロップを連続的に取り出す方法も提案されている。特公昭38-4794号公報には所望の転化率に達した際に丁度その重合開始剤が分解されているような温度および条件下に重合を行う方法が述べられている。この方法は回分式重合法において重合開始剤の分解温度に対して十分に高い反応温度を選べば、重合開始剤の急速な分

(1 / 6)

一方、連続式槽型反応器による製造方法において、このような温度および条件下に重合を行う方法は、トロムストルフ効果に基づく重合速度の加速現象のために安定な定常操作で重合体含有率の高いシロップを得ることが困難である欠点を有すると共に、得られるシロップの品質についても後述するような欠点を有している。即ちこの方法においては開始剤の急速な分解が起る温度条件下においても新しい重合開始剤が常時反応器内に供給されるのであり、重合開始剤濃度が反応時間の延長により急速に減少することはないのである。完全混合が達成される条件下の連続式槽型反応器中の定常状態の開始剤濃度はこの反応器出口の残留開始剤濃度に等しく $I = I_0 / (1 + K\theta)$ で表わされる。ここに、 I は残留開始剤濃度(重量%)、 I_0 は供給開始剤濃度(重量%)、 K は開始剤の分解速度定数(1/秒)、 θ は平均滞留時間(秒)である。いま開始剤の急速な分解の起る温度条件下について考えると、 K は十分に大きいので $K\theta \gg 1$ とな

解が起り、この間にある転化率まで重合が進行するが、一定時間が経過して重合開始剤が完全に分解されてしまえば反応は熱的にしか進行しなくなるから非常に遅くなる。また丁度その重合開始剤が分解されているような温度および条件下に重合を行えば反応を調節することが容易になり、転化率を所定の限界内にとどめることが容易になること、すなわち、高温条件下においてはトロムストルフ効果が見かけ上著しく軽減されてデッドエンド重合に近づくことに着目したもので、このような温度および条件下に重合を行う方法は回分式および連続式のいずれでもメタアクリレートの部分重合調節法として全く適していることを述べている。

(1 / 7)

り $I \propto I_0/K\theta$ が成立する。すなわち残留開始剤濃度は反応時間の延長によりせいぜい反応時間に逆比例する程度に減少を示すに過ぎず、丁度重合開始剤が分解されているような反応時間条件は存在せず、従ってある反応時間以上で反応の進行が非常に遅くなることは起り得ないのであり、このような意味で重合を所望の水準で停止させることは回分式製造方法あるいは連続式管型反応器による製造方法の場合とは全く異なり必ずしも容易とは言い難いのである。さらにメチルメタクリレート系単量体の塊状重合においては Trommsdorff 効果と呼ばれる重合速度の加速現象が知られているが、これは重合体含有率が増加すると重合速度定数が増大する現象である。いま連続式槽型反応器において反応時間を延長した場合を考えると加速現象の見られない場合においても重合体含有率は増加し重合を所望の水準で停止させるには反応時間条件を厳密にコントロールする必要があることは上述のとおりであるが、重合体含有率の高いシロ

(19)

ップの温度よりもなお一層高い温度において反応を行う必要があるが、このような条件下では別の欠点が生じる。すなわち、反応器内の反応混合物中に新たに供給される単量体および重合開始剤が均一に混合されるには一定の時間を要するが、このような温度条件下においては、十分な混合が達成されないうちに不均一状態のまま重合開始剤の分解が進行してしまい、その結果として生成するシロップ中の重合体は非常に低重合度のものから非常に高重合度のものまで幅広い重合度分布を持つようになる。このようなシロップを使用して得られる樹脂板は低重合度重合体を含有するため低品質であり、またシロップ中の重合体の重合度分布が広いと重合体含有率の割合に高粘度であって重合体含有率を上げるうえで制約となり、製板時間の短縮もあり期待できない欠点を有している。

また、特公昭 47-35307 号公報には前記の方法の欠点を改良するため 2 個以上の連続式槽型反応器を直列に配して重合を行う方法が記載さ

る。シロップを得る条件下においてはこの加速現象が上述の関係を助長することになり、反応時間の延長で重合体含有率が飛躍的に増加し、重合体含有率がある限界を超えると等温条件下においても安定な定常操作が不可能となる、いわゆる濃度的に不安定な状態となるので、重合体含有率の高いシロップを得ることが困難または不可能となる欠点を有している。また、連続式槽型反応器においては、残留開始剤濃度は上述した如く、回分式反応において開始剤の急速な分解が起る温度においてもなお反応時間に対して緩慢な減少を示すに過ぎないのであり、得られるシロップ中の残留開始剤濃度は回分式反応の場合に比べて高く、冷却中あるいは貯蔵中にさらに重合が進行して、シロップの粘度が上昇することとは避けられない。

このような重合の進行を起さない熱安定性の良好なシロップを得るためには残留開始剤濃度をより低水準にまで減少させる必要があり、このためには回分式反応において急速な分解が起

(20)

れている。この方法はシロップ中の重合体の 40 ~ 95 重量%を第一の反応器で生成させ、次いで残りの重合体を第二以降の反応器で生成させるもので、シロップ中の重合体は少なくとも 2 種の濃度の重合開始剤の存在下においてつくられるから、重合体は少なくとも 2 種の分子重量部分を持ち、高分子量部分の重量平均分子量は低分子量部分の重量平均分子量の少なくとも 2 倍であり、低分子量部分のシロップ中の重合体の 40 ~ 95 重量%であって、この範囲内で低分子量部分を高率で含む場合には、シロップは比較的低い有用な粘度で固体分含量の高いものが得られると述べている。この方法はシロップ中の重合体に占める低重合度部分の割合を高率にすることによりシロップの粘度を直接的に関係する重量平均重合度を低く抑えて、比較的 low 粘度で重合体含有率の高いシロップを得ることを意図したものと読み取れる。

しかしながら、低重合度重合体は得られる樹脂板の平均重合度を低下させ、樹脂板の加熱成

形時に発泡を起し易くする原因となるので、低重合度部分の割合を大きくすることにより重合体含有率の高いシロップを得る方法は製板時間を短縮することはできるが得られる樹脂板の品質を低下させる欠点を有している。またこの方法を得られるシロップ中の重合体の重合度分布と、残留開始剤濃度の関係から見ると、この範囲内の比較的低率の低重合度重合体が第一の反応器で生成するのは開始剤半減期に対して第一の反応器における平均滞留時間が比較的短い場合であり、最終シロップ中の残留開始剤濃度を十分に減少させるためには反応器の数を増加する必要があるが、このとき各反応器において生成する重合体の平均重合度は連続式管型反応器の場合と同様に後段の反応器に進行するに従って急速に増大し、最終シロップ中の重合体は高重合度部分を多量に含有することになり、重合度分布が広がって、重合体含有率の割合に高粘度となってしまう欠点を有している。

一方、この範囲内で高率の低重合度重合体が

(23)

使用し、前段の出口における反応混合物の転換率を $9 \sim 12\%$ にすることを特徴とするメタクリル酸エステル系化合物の予備重合物の連続製造法が記載されている。この方法は槽型反応器で連続的に製造する際に問題となる発生する熱の除去に關するものであり、発熱反応を安定に制御するための条件から一つの槽での転換率は最大 2.5% にすぎないことを見出し、より転換率の高い予備重合物を得る方法として複数の槽型反応器を直列に配列して使用し、さらに管型反応器との結合により品質を変化させずに生産量の調節を容易にし、また管型反応器の欠点である管内の閉塞を防止することを主旨とするものである。

この方法では前段の槽型反応器での転換率は反応を安定に制御するうえから、 $9 \sim 12\%$ の範囲内であるから樹脂板の製板時間を短縮するに適する重合体含有率の高いシロップを製造する目的を達し得ない欠点を有している。また、重合は $50 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で行われるから得ら

第一の反応器で生成するのは開始剤の半減期に対して第一の反応器における反応時間が十分に長い場合であり、このとき残留開始剤濃度は2個以上の反応器を用いれば比較的容易に減少させることができるが、第一の反応器と第二の反応器の残留開始剤濃度は極度に異なるために、高重合度部分の重量平均重合度は低重合度部分の重量平均重合度の2倍以上の非常に大きい値をとることになる。従って高重合度部分の含有率が小さいとは言えこの場合も得られるシロップ中の重合体の重合度分布は比較的広がってしまうのである。すなわち、この方法においても残留開始剤濃度を十分に減少させようとすると重合度分布が広化してしまう結果となり、得られる樹脂板の品質を低下しないで製板時間を短縮する目的からはなお満足すべきものとは言えない。

また、特公昭48-35357号公報には前段に少くとも1つ以上の連続撹拌槽型反応器、後段に管型反応器をそれぞれ直列に配置した反応器を

(24)

れるシロップ中の残留開始剤濃度は比較的高い段階にとどまり、この点からも満足すべき方法とは言えない。

本発明者らはこれらの欠点を克服する方法について鋭意検討した結果、メチルメタクリレート系単量体とラジカル重合開始剤とを反応帯域に連続的に供給して部分的に重合せしめ生成するシロップを連続的に取り出すシロップの連続製造方法において、前段に2個以上の連続撹拌槽型反応器を直列に配列してなる反応帯域を用い、第一の槽型反応器に単量体を連続的に供給し、かつ、第一の槽型反応器を含む少なくとも2個の槽型反応器に重合開始剤を連続的に供給し、かつ、各槽型反応器の温度および平均滞留時間の条件を規定し、好ましくは各槽型反応器に供給される開始剤量を相互にバランスさせて該反応帯域全体において生成する重合体の重合度分布を狭くコントロールし、かつ、該反応帯域の後に管型反応器を直列に配列³⁾して該反応器の温度および平均滞留時間の条件を規定することにより、最終シロップ中の重合体の重合度分

(25)

(26)

布を狭いままに維持し、かつ、残留開始剤濃度が小さく、かつ、重合体含有率の高いシロップを連続的に安定に得、さらに該シロップに重合開始剤を添加して重合性液状組成物となし、該組成物を二つの連続した移動バンド間で連続重合させることにより品質の良好な樹脂板が極めて短時間に得られることを見出し本発明を完成した。

即ち、本発明はメチルメタクリレート系単量体を実質的に完全混合が達成される反応区域を2個以上直列に配列してなる第一の反応帯域の第一の反応区域に連続的に供給し、かつ、ラジカル重合開始剤を第一の反応区域を含む少なくとも2個の反応区域に連続的に供給し、少なくとも重合開始剤の供給される各々の反応区域における残留開始剤濃度が供給開始剤濃度の $1/2 \sim 1/1000$ 倍量、好ましくは $1/5 \sim 1/1000$ 倍量、特に好ましくは $1/10 \sim 1/500$ 倍量となるよう各反応区域の条件を維持して、該反応帯域において最終シロップ中の重合体の大部分を生ぜしめ、次いで得られる反応混合物を実質的に

(27)

本発明の方法による樹脂板の製造に用いられるメチルメタクリレート系単量体としてはこの種の樹脂板の製造に通常用いられている単量体または単量体混合物がそのまま用いられるが、メチルメタクリレートを主成分とする単量体が特に好ましく、メチルメタクリレートが単独で用いられるか、あるいは単量体混合物の全量に対して20重量%以下の範囲内においてメチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアルキルアクリレート類、エチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート等のアルキルメタクリレート類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル類、スチレン、ローメチルスチレン等のビニル化合物の1種または2種以上を含有するメチルメタクリレート単量体を主成分とするメチルメタクリレート系単量体混合物が用いられる。これらの不飽和ビニル化合物は得られる樹脂板がメチルメタクリレート系樹脂板としての特徴を損なわない範囲内で種々の品質上の改良のため

押し出し流れが達成される第二の反応帯域に導いて、該反応帯域を通過する間に残量の重合体が生じ、かつ、残留開始剤濃度が実質的に無視できる量になるよう該反応帯域の温度および平均滞留時間の条件を維持して最終シロップ中の重合体の重量平均重合度と数平均重合度の比で表わした重合度分布の多分散度が3.0以下、好ましくは2.5以下、特に好ましくは2.2以下であるシロップを連続的に製造し、次いで該シロップにラジカル重合開始剤を添加して重合性液状組成物となし、さらに上下位置関係にある二つの連続した移動バンドを同一方向へ、同一速度で走行せしめ、該移動バンドの両辺にそれぞれ少なくとも1個の連続したガasketを両移動バンドに接触した状態で走行させて移動バンド間の空間をシールし、該組成物を該空間内に連続的に供給し、該組成物が重合する帯域を通過走行させて重合を完結せしめ、該移動バンド間の他端より板状重合物を取り出すことからなるメチルメタクリレート系樹脂板の連続製造方法である。

(28)

めに通常この範囲内の量が用いられる。

本発明の方法におけるシロップの製造に用いられるラジカル重合開始剤としては、 $90 \sim 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは $110 \sim 180^\circ\text{C}$ において比較的急速にラジカルを発生するものが用いられ、半減期が5秒以下となる温度が 180°C 以下、好ましくは 140°C 以下であるラジカル重合開始剤が選り、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンニトリルなどのアゾ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、アセチルパーオキサイド、カプリルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシビバレート、ターシャリーブチルパーオキシイソエチルヘキサノエート、イソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシジカーボネート、セカンダリーブチルパーオキシジカーボネート、

ノルマルブチルパーオキシジカーボネート、
 一エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、
 ビス(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)
 パーオキシジカーボネートなどの過酸化物をあ
 げることができ、これらの重合開始剤のノ種ま
 たけ3種以上が用いられる。特に半減期が5秒
 以下となる温度が140℃以下の重合開始剤を用
 いた場合には反応温度が90~140℃の低温側
 で好適に実施され、単量体の予熱およびシロッ
 プの冷却の負荷が軽減されるほか、圧力条件も
 緩和されるので好ましい。

重合開始剤の例はメチルメタクリレート系単
 量体に対し通常0.001~1重量%、好ましくは0.01
 ~0.5重量%であり高い重合体含有率を所望の
 ときには供給開始剤濃度を高く、また高い数平
 均重合度を所望の場合には供給開始剤濃度が低
 く調節される。

本発明の方法におけるシロップの製造におい
 ては連鎖移動剤を用いなくとも、反応温度、供
 給開始剤濃度および反応混合物の平均滞留時間

(3 1)

反応区域においては該前の反応区域から得られ
 る反応混合物と新たに追加される重合開始剤と
 が連続的に供給され、各々の反応区域は実質的
 に完全混合が達成される条件下に維持されるか
 ら、各々の反応区域において新たに生成する重
 合体の重合度分布はそれぞれ極めて狭く、それ
 ぞれの多分散度は実質的に2.2以下となる。

該反応帯域には重合開始剤が追加供給されな
 い反応区域を存在させることもでき、該反応区
 域において新たに生成する重合体の数平均重合
 度は重合開始剤が供給される反応区域に比べ一
 般に高値となるが、重合度分布の多分散度は実
 質的に2.2以下である。特に該前の反応区域か
 ら供給される反応混合物中の残留開始剤濃度が
 比較的高い場合には該反応帯域全体において生
 成する重合体の重合度分布を殆んど広化させる
 ことなく重合体含有率を高めるのに寄与するこ
 とができるが、一般的には最終シロップ中の重
 合体の重合度分布を狭く維持するためには、好
 ましくはすべての反応区域に重合開始剤が供給

を相互に調節することにより、シロップ中の重
 合体の数平均重合度、重量平均重合度または粘
 度を所望の値に容易に調節できる利点を有する
 から、連鎖移動剤は通常用いられないが、得ら
 れる樹脂板の品質を低下させない範囲内におい
 て連鎖移動剤を用いてもよい。

メチルメタクリレート系単量体とラジカル重
 合開始剤とは、先ず実質的に完全混合が達成さ
 れる反応区域を直列に配列してなる第一の反応
 帯域の第一の反応帯域に連続的に供給される。
 実質的に完全混合が達成される条件下において
 は生成する重合体の重合度分布は極めて狭く、
 重合体の重量平均重合度と数平均重合度の比で
 表わされる重合度分布の多分散度は重合連鎖の
 停止がすべて不均化停止によると仮定した場合
 の最悪分布における多分散度2.0に極めて近く
 実質的に2.2以下である。

次に該反応帯域の第二以降の反応区域のうち、
 少なくとも1個の反応区域に重合開始剤が追加供
 給される。重合開始剤が追加供給される各々の

(3 2)

される。

第一の反応区域および重合開始剤が追加供給
 される各々の反応区域における残留開始剤濃度
 は該反応区域への供給開始剤濃度の1/2~1/1000
 倍量、好ましくは1/5~1/1000倍量、特に好ま
 しくは1/10~1/500倍量となるよう該反応区
 域の反応温度と反応混合物の平均滞留時間の条
 件が維持される。この範囲で残留開始剤濃度の
 割合が小さいとき該反応区域は特に安定に定常
 操作を行うことができる。該反応区域における
 残留開始剤濃度がこの範囲より大きいときは該
 反応区域は熱的に操作不安定になり易く、安定
 な定常操作を行うためには該反応区域において
 生成する重合体の量を極めて低く抑える必要が
 あるので、重合体含有率の高い最終シロップを
 得るために要する反応区域の数が極めて大き
 くなって不利であり、一方、残留開始剤濃度がこ
 の範囲より小さいときには該反応区域において
 供給開始剤が反応混合物に十分混合されないう
 ちに不均一状態のまま分解してしまい実質的

に完全混合を達成することが不可能となつて該反応区域において新たに生成する重合体が既にそれ自体で広い重合度分布を持つ結果となり得策でない。

なお、重合開始剤が追加供給されない反応区域においては該反応区域への供給開始剤濃度の絶対値が小さく、従つて該反応区域において新たに生成する重合体の量も小さく、比較的容易に安定な定常操作を行うことができるので、該反応区域における残留開始剤濃度の供給開始剤濃度に対する割合に関して特に制限はないが、好ましくは前記の範囲内に選ばれる。

本発明の方法においては第一の反応帯域の反応温度は特に限定されるものではないが、該反応帯域の各々の反応区域の反応温度は残留開始剤濃度の供給開始剤濃度に対する割合が前記の範囲になるよう開始剤の分解温度に応じて調節され、通常90〜200℃、好ましくは110〜180℃である。該反応帯域の各々の反応区域における反応混合物の平均停留時間の総和は供給開始

(3 5)

なお該反応帯域の各々の反応区域の外部にジャケットを設け、熱媒体を循環させる方法を併用することはより効果的である。供給される単量体の予熱は実質的に滞留部分を有せず、予熱温度の調節が可能な方法であればいかなる方法を用いても良いが、例えばジャケットを備えた単管を用い、レイノルズ数5,000以上、好ましくは20,000以上で単量体を通過させ、ジャケットに熱媒体を循環させ、かつ、該熱媒体の温度を調節することにより好適に実施せられる。

単量体と重合開始剤とは予め混合し予熱して供給されても良いが、単量体のみを予熱し、重合開始剤溶液は冷却して供給されるのが好ましい。供給されるメチルメタクリレート系単量体または重合開始剤溶液には紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料、染料その他樹脂板の製造に用いられる添加剤の1種または2種以上が場合により予め添加されても良い。

第一の反応帯域の各々の反応区域は供給される単量体および重合開始剤を反応混合物中に速

剤濃度の場合と同様に、所望の最終シロップ中の重合体含有率および数平均重合度に応じて調節されるが通常1〜30分、好ましくは2〜5分である。

槽型反応器の温度条件を維持するには通常該反応器の外部にジャケットを設け、該ジャケットに熱媒体を循環し、該熱媒体の温度を制御する方法が行われるが、本発明の方法においては反応速度が極めて速いから、このような方法では反応温度を所望の条件に維持することは困難であり、特にスケールアップした場合には熱的に不安定となり、安定な定常操作が不可能となる。本発明の方法においては重合による発熱益と、反応混合物の温度を反応温度まで上昇するのに要する顕熱量とはほぼ同程度であり、所望の重合体含有率と反応温度に応じて反応混合物は加熱または冷却されて反応温度が維持されるが、第一の反応帯域の温度の制御は該反応帯域の第一の反応区域に供給される単量体の予熱温度を変化させることにより好適に実施せられる。

(3 6)

やかに混合して、濃度および温度が実質的に均一に維持される必要があるが、実質的に完全混合が達成される方法であれ、いかなる反応装置および攪拌方法を用いても良く、攪拌レイノルズ数が2,000以上、好ましくは5,000以上となる攪拌方法が好適に用いられ、例えばリボン状攪拌機を備えた連続攪拌槽型反応器がこの目的に使用される。

該反応帯域における実質的に完全混合が達成される反応区域の数は操作の安定性を高める上からは多いほど好ましいが、いたずらに数を増すことは操作が煩雑になり、コスト的にも高価となるので得策でなく通常2〜10個、好ましくは2〜5個である。

各々の反応区域において生成すべき重合体の量は最終シロップ中の重合体含有率と反応区域の数により調節されるが、その割合はいずれかの反応区域において極端に大となったり、小となったりすることは該反応区域における操作の安定性を悪くするか、あるいは該反応区域を設

置する意味が滅殺されるので、通常はほぼ均等に、好ましくは第一の反応区域から最後の反応区域に向って次第に小となるよう配分される。従って各々の反応区域における反応混合物の平均滞留時間は通常はほぼ均等に、好ましくは第一の反応区域から最後の反応区域に向って順次小となるように選ばれる。また重合開始剤が追加供給されない反応区域における反応混合物の滞留時間は重合開始剤が追加供給される反応区域における場合に比べて通常短かく選られ、従って生成する重合体の量も比較的小さい。

各々の反応区域に供給される開始剤の量は該反応区域において新たに生成すべき重合体の量、数平均重合度、反応濃度および該前の反応区域の残留開始剤濃度などにより決定されるが、該残留開始剤濃度が十分小さくなるよう十分高い反応温度が選ばれた場合にはその割合は、各々の反応区域において新たに生成すべき重合体の量の割合あるいは反応混合物の平均滞留時間の割合に対応して調節され、通常はほぼ均等に好ま

(3 9)

るためには第二の反応帯域における平均滞留時間を長くする必要がある、この間に高重合度重合体が多量に生成して、最終シロップ中の重合体の重合度分布が広化する結果となり得策でない。

第一の反応帯域の最後の反応区域における残留開始剤濃度に関して上記の条件が達成されるとき該反応帯域全体において生成する重合体の最終シロップ中の重合体に占める割合は通常40~99.5重量%、好ましくは90~99.5重量%、特に好ましくは95~99.5重量%である。

第一の反応帯域において生成する重合体の量および数平均重合度は該反応帯域の各々の反応区域における供給開始剤の種類と濃度、反応温度および反応混合物の平均滞留時間により決定されるが、所望の最終シロップ中の重合体含有率、数平均重合度および使用する反応区域の数に応じて、好ましい供給開始剤濃度、反応温度および反応混合物の平均滞留時間が選択される。該反応区域の各々の反応区域において新たに生

しくは第一の反応区域から最終の反応区域に向って順次小となるよう配分される。

最終シロップ中の重合体の重合度分布が狭く、かつ、残留開始剤濃度を小さくするためには、第二の反応帯域において該前の反応帯域より供給される重合体の狭い重合度分布を維持し、かつ残留開始剤濃度を効果的に減少させることができるよう第一の反応帯域を出る残留開始剤濃度の条件を維持しておく必要があり、該反応帯域の最後の反応区域における残留開始剤濃度は該反応区域への供給開始剤濃度の1/2~1/1000倍量、好ましくは1/5~1/1000倍量、特に好ましくは1/10~1/500倍量となるよう維持される。この範囲内において残留開始剤濃度の割合が小さいときには最終シロップ中の重合体の重合度分布を特に狭く、かつ残留開始剤濃度を特に小さくすることができる。該反応区域における残留開始剤濃度がこの範囲より大きいときには、最終シロップ中の残留開始剤濃度が大きくなるか、あるいは残留開始剤濃度を十分に小さくす

(4 0)

成する重合体の数平均重合度は相互に異なる値を有するが、該反応帯域全体において生成する重合体の重合度分布を狭くするためには、これらをできるだけ相互に一致させることが望ましく、各々の反応区域に追加供給される重合開始剤の量が相互に調節される。各々の反応区域において生成する重合体の数平均重合度の最大値と最小値の比は通常3以下、好ましくは2以下に維持されこのとき該反応帯域を出る重合体の重合度分布の多分散度は通常2.5以下、好ましくは2.2以下である。

本発明の方法において第一の反応帯域の各々の反応区域において生成する重合体の量は通常3~35重量%、好ましくは5~25重量%と比較的小さく選ばれるから各々の反応区域における発熱量は比較的小さく、また各々の反応区域の温度は開始剤が急速に分解されるよう通常90~200°C、好ましくは110~180°Cに選ばれる。各々の反応区域における反応混合物の平均滞留時間は通常0.1~20分、好ましくは0.2

(4 1)

(4 2)

～5分と極めて短かいので、第一の反応帯域の第一の反応区域へ供給される単量体の予熱温度を変化させることにより該反応帯域全体の温度を制御することが意外にも効果的に実施せられる。特に第一の反応帯域の第一の反応区域において生成する重合体の量をこの範囲内で比較的高く選び、該後の各々の反応区域において生成する重合体の量をこの範囲内で比較的低く選ぶときは、第一の反応区域の反応温度を制御すれば該後の各々の反応区域は実質的に断熱条件下においても熱的に安定な定常操作を行うことができる。また、第一の反応帯域の各々の反応区域における重合体の生成量が比較的小さく選ばれるから該反応区域に供給される反応混合物中における重合速度定数と該反応区域から排出される反応混合物中における重合速度定数の差を小さく選ぶことができ、トロムストルフ効果に基づく重合速度の加速現象は見かけ上著しく軽減されることになり、重合体含有率の極めて高いシロップを安定な定常操作で得ることが好

(4 3)

好ましく、特に反応混合物の温度が第二の反応帯域を通過する間に重合熱などにより実質的に断熱的に上昇するよう条件が維持されるのが好ましい。

第二の反応帯域に供給される反応混合物には新たに供給される成分がないので濃度的には本質的に混合を必要とせず、また濃度的にも該反応帯域において生成する重合体の量が小さく、断熱的に反応させても暴走は起らず容易に制御できるので、実質的に押し出し流れが達成される方法であればいかなる反応装置および攪拌方法を用いても良いが、攪拌を全く行わない場合には反応器壁への重合体の付着が起り実質的に押し出し流れを達成することが困難となり、さらに進行すると閉塞を起すことになるので、攪拌を行うことが望ましく、逆混合係数が20%以下、好ましくは10%以下となるよう工夫された攪拌機を用いて攪拌レイノルズ数2,000以上、好ましくは5,000以上で攪拌を行う方法または逆混合係数が20%以下、好ましくは10

(4 5)

適に実施せられる。

第一の反応帯域を出た反応混合物は次いで実質的に押し出し流れが達成される第二の反応帯域に導かれ、該反応帯域を通過する間に残量の重合体が生成し、かつ、残留開始剤濃度が減少せられる。第二の反応帯域に導かれた反応混合物には該反応帯域を通過する間に重合開始剤が供給されることはもはやあり得ないから、重合開始剤が常時供給され実質的に完全混合が達成される第一の反応帯域における場合とは全く異なり、第二の反応帯域においては極めて容易に残留開始剤濃度を減少させることができ、また、この間に生成する重合体の量が小さいので、比較的高重合度重合体が生成するにもかかわらず、最終シロップ中の重合体の重合度分布は意外にも小さく維持される。第二の反応帯域の温度は残留開始剤が十分急速に分解する温度であれば良く、通常半減期が20秒以下となる温度、好ましくは5秒以下となる温度が選ばれるが、該前の反応帯域より低くない温度であることが

(4 4)

5以下となるセルフワイピング型攪拌機を用いる攪拌方法が好適に用いられ、例えば二軸スクリュウ型押出機に類似の構造を有する管型反応器がこの目的に使用せられる。該反応帯域には外部にジャケットを設けて熱媒体により温度を調節しても良いが、実質的に断熱条件下に維持することにより残留開始剤がより急速に減少して好ましい。

第一および第二の反応帯域のいずれにおいても反応混合物の蒸気圧は通常大気圧より高いので、両反応帯域における滞留時間、温度等の制御を容易にし、従って最終シロップ中の重合体含有率、粘度および残留開始剤濃度などの品質を実質的に一定に維持するためには反応混合物が実質的に液相を維持するよう蒸気圧以上の圧力を加えることが望ましく、通常1～20気圧好ましくは2～10気圧に加圧される。

第二の反応帯域における反応混合物の平均滞留時間は第一の反応帯域における平均滞留時間の0.05～5倍、好ましくは0.1～2倍が選ばれ

る。平均滞留時間は残留開始剤濃度が実質的に無視できる量になるよう十分長ければ良く、平均滞留時間が長過ぎても残留開始剤濃度がもはや実質的に無視できる量しか存在しないから、重合は熱的に極めて徐々に進行するのみであり、従って重合体含有率や粘度の伸びは実質的に無視できる量であるから何ら差支えないが、不必要に長くするのは大きな反応帯域を必要とするなど無駄であり、また平均滞留時間が0.05倍以下に短かい場合には、残留開始剤濃度が高くなるので好ましくない。

該反応帯域を通過した反応混合物中の残留開始剤濃度は実質的に無視できる量であり、かつ残留開始剤濃度は該反応帯域の入口から出口に向って急速に減少するので、これに対応して該反応帯域において新たに生成する重合体の数平均重合度は入口から出口へ向って急速に増大するが、一方、その生成量は該反応帯域の入口から出口へ向って急速に減少するので、該反応帯域において生成する重合体は意外にも、第一の

(47)

重合体含有率や粘度の上昇が起って作業性を低下させたり、得られる樹脂板の品質を低下させたりすることのないよう通常100°C以下、好ましくは80°C以下の適度な温度まで冷却される。

本発明の方法において得られるシロップは残留開始剤濃度が1 ppm以下の実質的に無視できる量、好ましくは0.1 ppm以下、特に好ましくは0.01 ppm以下であるから、第二の反応帯域を出た後、急速な冷却を行わなくとももはや重合体含有率および粘度の上昇は無視し得る程度であるから一定品質のものが得られ易い利点を有し、貯蔵中においても重合体含有率および粘度の上昇は認められず、さらに貯蔵中のシロップの変質により得られる樹脂板中の残留単量体含有率が増加したり、樹脂板の加熱成形時に発泡し易くなるなどの品質低下も認められないなどすぐれた貯蔵安定性を有している。また本発明の方法において得られるシロップ中の重合体の重合度分布は極めて狭く、重量平均重合度と数平均重合度の比で表わした重合度分布の多分散度は

反応帯域において生成する重合体の数平均重合度と比較してそれほど大きくない数平均重合度を有することになり、最終シロップ中の残留開始剤濃度を実質的に無視できる量に減少させると同時に、該シロップ中の重合体の重合度分布を極めて狭く維持することが実現され、該重合体の重量平均重合度と数平均重合度の比で表わした重合度分布の多分散度は3以下、好ましくは2.5以下、特に好ましくは2.2以下である。

第二の反応帯域を出た反応混合物中の残留開始剤濃度は1 ppm以下の実質的に無視できる量、好ましくは0.1 ppm以下、特に好ましくは0.01 ppm以下である。上記方法で得られた最終シロップは得られたままの温度条件下に放置しても重合体含有率および粘度の上昇はほとんど認められないが、最終シロップを樹脂板の製造に使用するまでの間貯蔵されるのが普通であり、この間のシロップの変質をできるだけ少なくし、また樹脂板の製造にあたり重合開始剤その他の添加剤の添加やシロップの注入などの作業の間に重

(48)

3以下、好ましくは2.5以下、特に好ましくは2.2以下であるから、樹脂板の平均重合度に影響する数平均重合度を比較的高く、かつ、シロップの粘度に影響する重量平均重合度を比較的低く選ぶことができるので、比較的低粘度で、かつ、重合体含有率の高いシロップが得られ樹脂板の品質を低下させることなく製板時間を短縮できる極めて好ましい利点を有している。またこのシロップを用いて製板時間を短縮しない条件下で重合を行うときは、樹脂板の平均重合度を向上させることができ、特に品質のすぐれた樹脂板が得られる利点を有している。さらにまた、本発明の方法により得られる重合体含有率の比較的低いシロップを用いて樹脂板を製造するにあたり、使用する重合開始剤濃度を増加させることにより製板時間を短縮することも可能であり、この場合にも得られる樹脂板の品質低下は比較的小さい利点も有している。

本発明の方法において製造されるシロップ中の重合体含有率は15〜80重量%であり、

この範囲より低いときは製板時間を短縮する効果は比較的小さく、この範囲より高いときは極めて高い反応温度条件下においても高粘度となり、実質的に完全混合を達成することができず、いずれも得策でない。一方、シロップの25℃における粘度は0.5~10,000ポイズであり、この範囲より低いときは樹脂板の製造時における注入の際に液もれの原因となり、この範囲の高粘度側である1,000ポイズ以上のときは注入等の作業が困難となるので、いずれも得策でない。この範囲のうち、重合体含有率が15~50重量%、好ましくは20~40重量%で、かつ、25℃における粘度が0.5~1,000ポイズ、好ましくは5~500ポイズのものは得られたままの濃度で樹脂板の連続製造に好適に使用せられる。

シロップ中の重合体の数平均重合度は300~6,000、好ましくは300~2,000に選ばれるが、所望の重合体含有率に対して粘度が過度に高すぎない範囲内においてできるだけ高い数平均重

(5 1)

填剤などの添加剤を混合しても良い。本発明の重合性液状組成物の重合において重合温度は限定されるものではないが、特に有用な温度範囲は50~150℃であり、この温度範囲でラジカルを発生する重合開始剤が使用に適し、例えばアソビスイソブチロニトリル、アソビスジメチルパレロニトリル、アソビスシクロヘキサニトリルなどのアソ化合物、ベンゾイルパーオキサイド、2,4-ジクロロベンゾイルパーオキサイド、イソブチルパーオキサイド、アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオキシビバレート、ターシャリーブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、イソプロピルパーオキシジカーボネート、イソブチルパーオキシジカーボネート、セカンダリーブチルパーオキシジカーボネート、ノルマルブチルパーオキシジカーボネート、2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、

(5 3)

合度を選ぶ方が得られる樹脂板の品質を高める上で好ましい。

本発明の方法において、製造されるシロップは樹脂板の製造にあたり、得られたままの重合体含有率および粘度のシロップとして使用しても良いが、重合体含有率が15~50重量%、好ましくは20~40重量%で、かつ、25℃における粘度が0.5~1,000ポイズ、好ましくは5~500ポイズの範囲内の所望の値となるよう、濃縮するかあるいは単量体または同種のシロップによって希釈を行っても良く、場合によりこれによって樹脂板の製造に供するシロップの均質性または生産性を高めることが好適に実施される。

次に、このようにして得られたシロップはラジカル重合開始剤が添加され、重合性液状組成物とされる。該組成物には着色剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、可塑剤、離型剤および各種の充

(5 2)

ビス(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネートなどの過酸化物をあげることができる。これらの重合開始剤は1種または2種以上を用いても良く、またシロップの製造に用いられる重合開始剤と同一でも良く、異なっても良い。重合開始剤の量は重合性液状組成物に対して通常0.005~5重量%が用いられるが、得られる樹脂板の品質を低下しない範囲内でできるだけ製板時間が短縮されるよう重合温度およびシロップの重合体含有率に応じてこの範囲内でできるだけ多くの重合開始剤を用いるのが好ましい。

次に、このようにして調製された重合性液状組成物は、上下位置関係にある二つの連続した移動バンドを同一方向へ、同一速度で走行せしめ、該移動バンドの両辺にそれぞれ少なくとも1個の連続したガスを両移動バンドに接触した状態で走行させて移動バンド間をシール

してなる空間に連続的に供給され、該組成物が重合する帯域を通過走行する間に重合が完結せられて、該移動バンド間の他端より板状重合物が連続的に取り出される。該組成物は重合中における樹脂板の発泡を防ぐ目的で、その中に含まれている溶存空気を除去するため注入に先立ち減圧下で脱気させる。樹脂板の連続製造にあつては例えば特公昭51-29916号公報に記載のような連続重合方法およびその装置が用いられる。重合中における樹脂板の発泡が無く、機械的物性が良好で、かつ、加熱成形時に発泡するなどの欠点を有しない品質のすぐれた樹脂板を得るに要する製板時間は、重合開始剤の種類、重合温度、板厚などによって異なるが、本発明の方法によれば通常4〜120分、好ましくは5〜60分であり、特に公称板厚が2mmまたは3mmのように薄い場合にはこの範囲内の短時間である5〜30分で品質のすぐれた樹脂板を

(5 5)

実施例 /

前段にリボン状攪拌翼を設置した攪拌槽型反応器を2個直列に配列し、後段に攪拌軸を有し、該攪拌軸上に軸と垂直方向に設置したピンが管壁に垂直に軸に向って設置した固定ピンと互いに拭い合うように配置してなる管型反応器を配列してなる三段式連続反応装置を使用してシロップを製造した。第一の槽型反応器、第二の槽型反応器および管型反応器の容積比は1 : 0.33 : 0.25であつた。

重合開始剤であるアソビスイソブチロニトリルを0.047%含有するメチルメタクリレート単量体を第一の槽型反応器における平均滞留時間が147秒となるよう連続的に供給重合を行い、さらに反応混合物の量に対して0.017%となるようアソビスイソブチロニトリルの2%メチルメタクリレート単量体溶液を第二の槽型反応器に連続的に追加供給重合を行ったのち最後に管型反応器を通過させて重合を完了させた。管型反応器を含む各反応器の温度

製造することができる。

つぎに本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。なお実施例中の%は重量%である。

なお実施例中におけるシロップの粘度はB型粘度計を用いて25°Cで測定し、シロップ中の重合体の数平均重合度および重合度分布の多分散度はポリスチレンゲルを充填剤とし、テトラヒドロフランを溶離液とするゲル浸透クロマトグラフィーにより測定した。

また樹脂板の重合発泡は得られた樹脂板を肉眼観察によって泡の有無を判定し、加熱発泡は得られた樹脂板を循環式熱風炉に入れて180°Cで30分間加熱したのち肉眼観察によって泡の有無を判定した。

また還元粘度は得られた樹脂板の0.1%クロホルム溶液を25°Cで測定し、残留単量体濃度は得られた樹脂板を塩化メチレンに溶解してガスクロマトグラフィーによって測定した。

(5 6)

は140°C、圧力は4.0気圧に維持した。第一の槽型反応器への供給液はジャケット付きの単管を用いて80°Cに予熱し、一方、第二の槽型反応器に追加供給される開始剤溶液の温度は25°Cであつた。

管型反応器を出たシロップの重合体含有率は33.5%、25°Cにおける粘度は174ポイズであり、各反応器において生成した重合体の割合は70 : 25 : 5であつた。また第一および第二の槽型反応器における残留開始剤濃度の供給開始剤濃度に対する割合はそれぞれ1/32および1/11倍量であつた。最終シロップ中の残留開始剤濃度は0.01 ppm以下であり、40°Cにおいて5時間静置加熱しても重合体含有率および粘度には全く変化を認めなかった。また、シロップ中の重合体の数平均重合度は755であり、重量平均重合度と数平均重合度の比で表わした重合度分布の多分散度は2.13であつて、重合体の数平均重合度およびシロップの重合体含有率が高い割合に低

(5 7)

(5 8)

粘度であった。

このシロップに重合開始剤としてアソビスジメチルバレロニトリル 0.04% を溶解して重合性液状組成物となし、減圧下に脱気した後公知の連続重合装置を使用して重合を完結させて樹脂板を製造した。連続重合装置は幅 500 mm、厚さ 0.4 mm の鏡面仕上げしたステンレススチールバンドを用い、水平距離 10,000 mm の重合帯域のうち最初の 4,740 mm が 85°C の温水で加熱する加熱重合区域、次の 2,170 mm が 120°C の熱風で加熱する熱処理区域、最後の 1,090 mm が冷風で冷却できる冷却区域を設けたものであった。板厚 3 mm の樹脂板が得られるよう上下バンド間隔を調節し、上記の重合性組成物を該バンド間に連続的に供給し、該組成物が加熱重合区域を 15 分間で通過するようバンド移動速度 449 mm/分で該バンドを駆動させた。この製品の還元粘度は 2.37 dl/g で残留単量体濃度は 0.9% であり、重合発泡および加熱発泡はいずれも観察されず良好な

(59)

重合体の数平均重合度は 725、重合度分布の多分散度は 2.02 であったが、残留開始剤濃度が 15.2 ppm と多く、また 40°C において静置加熱したところ重合が急速に進行して 1 時間で全く流動性を失ない、長時間の貯蔵に耐え得ない性状であった。

次に、このシロップにアソビスジメチルバレロニトリル 0.04% を添加して、実施例 1 の連続重合装置を用い、加熱重合区域を 24 分間で通過させる他は実施例 1 と同一条件で重合を完結させて樹脂板を得た。この製品の還元粘度は 2.49 dl/g で、重合発泡も生じなかったが、残留単量体濃度が 4.2% と高く、加熱発泡が生じた。なお、加熱重合区域を 21 分間で通過させる他は上記と同一条件で重合させたところ著しい重合発泡が生じ、得られた樹脂板は商品としての価値を全く有しないものであった。

比較例 2

リボン状攪拌翼を設置した攪拌槽型反応器

外観を有していた。

なお、このシロップを比較例 2 と同じ粘度 80.9 ポイズになるまで単量体で希釈して得た重合体含有率 31.0% のシロップにアソビスジメチルバレロニトリル 0.04% を添加して、加熱重合区域を 17 分で通過させる他は上と同じ条件で重合を完結させたところ、製品の還元粘度は 2.47 dl/g で残留単量体濃度は 1.1% であり、重合発泡および加熱発泡はいずれも観察されず良好な外観を有していた。

比較例 1

実施例 1 の前段の第一の攪拌槽型反応器のみからなる一段式連続反応装置を使用し、重合開始剤の種類と濃度、槽型反応器における平均滞留時間、温度および圧力など実施例 1 の第一の槽型反応器と全く同一の条件で反応を行ったところ、重合体含有率が 25.0% で、粘度が 10.3 ポイズであった。このシロップ中の

(60)

を 2 個直列に配列してなり、第一段と第二段の反応器の容積比が 1 : 0.25 である二段式連続反応装置を使用し、アソビスイソブチロニトリルを 0.047% 含有するメチルメタクリレート単量体を第一段の反応器における平均滞留時間が 147 秒となるよう連続的に供給し、各反応器の温度は 140°C、各反応器の圧力は 4.0 気圧に維持して重合を行った。第二段の反応器を出たシロップの重合体含有率は 28.3%、粘度は 80.9 ポイズであり、全重合体の 88% が第一の反応器において生成した。シロップ中の残留開始剤濃度は 2.53 ppm であり、40°C において 3 時間加熱したところ、重合体含有率は 28.7%、粘度は 780 ポイズに増加した。また、シロップ中の重合体の数平均重合度は 795、重合度分布の多分散度は 2.55 であった。

このシロップにアソビスジメチルバレロニトリル 0.04% を添加して、実施例 1 の連続重合装置を用い、加熱重合区域を 20 分間で通過させる他は実施例 1 と同一条件で重合を完

結させて樹脂板を得た。この製品の還元粘度は 2.45 dl/g で重合発泡も生じなかったが、残留単量体濃度が 2.7% と高く、加熱発泡が生じた。

比較例 3

第一段と第二段の反応器の容積比が $1:2$ である他は比較例 2 と同じ反応装置を使用し、比較例 2 と全く同一条件で反応を行って、重合体含有率が 31.4% で、粘度が $1,100$ ポイズのシロップを得た。シロップ中の重合体の 80% が第一の反応器において生成した。シロップ中の残留開始剤濃度は 0.23 ppm であり、 40°C において 3 時間静置加熱したところ、重合体含有率は 31.4% 、粘度は $2,500$ ポイズに増加した。またシロップ中の重合体の数平均重合度は 870 、重合度分布の多分散度は 3.32 であった。

このシロップにアソビスジメチルバレロニトリル 0.04% を添加して、実施例 1 の連続重合装置を用い、加熱重合区域を 17 分間で通

(6 3)

比較例 4

比較例 1 の一段式連続反応装置を使用した。アソビスイソブチロニトリルを 0.45% 含有するメチルメタクリレート単量体を平均滞留時間が 14.4 分となるよう連続的に供給し、反応器の圧力は常圧、温度は 85°C で重合を行った。また、反応槽出口における残留開始剤濃度は供給開始剤濃度の約 $90/100$ 倍量であった。はじめ重合体含有率約 25% 、粘度約 12 ポイズのシロップが得られたが反応温度を一定に維持することは困難となり、約 1 時間後に温度が急上昇し、重合反応が暴走して内容物は固化し、反応を続行することは不可能であった。

実施例 3

第一の槽型反応器、第二の槽型反応器および管型反応器の容積をいずれも 5 L にした以外は実施例 1 と同様の装置を用いて重合を行った。メチルメタクリレート単量体を 130°C

過させる他は実施例 1 と同一条件で重合を完結させて樹脂板を得た。このシロップは高粘度であるため移動バンド間への注入が困難であり、この製品には重合発泡が見られた。なお、このシロップを比較例 2 と同じ粘度 80.9 ポイズになるまで単量体で希釈して得た重合体含有率 25.0% のシロップにアソビスジメチルバレロニトリル 0.04% を添加して、加熱重合区域を 23 分間で通過させる他は上と同じ条件で重合を完結させたところ、製品の還元粘度は 2.91 dl/g で残留単量体濃度は 2.1% であり、重合発泡は生じなかったが、加熱発泡が生じた。また、同じ希釈後のシロップにアソビスジメチルバレロニトリル 0.07% を添加して、加熱重合区域を 18 分間で通過させる他は上と同じ条件で重合を完結させたところ、製品の還元粘度は 2.20 dl/g で、残留単量体濃度は 1.8% であり、重合発泡は生じなかったが、著しい加熱発泡が生じた。

(6 4)

に予熱して 3.27 L/分 で第一の槽型反応器に連続的に供給し、かつ、重合開始剤であるアソビスイソブチロニトリルを 0.29% 含有する 20°C のエチルアクリレート単量体溶液を 0.36 L/分 で第一の槽型反応器に連続的に供給し、さらにアソビスイソブチロニトリルを 3% 含有する 20°C のメチルメタクリレート単量体溶液を 0.035 L/分 で第二の槽型反応器に連続的に追加供給し重合を行った。各槽型反応器の温度は 140°C に維持し、管型反応器の温度は断熱的に昇温させた結果 142°C となった。また各反応器の圧力は 4.0 気圧に維持した。また槽型反応器における残留開始剤濃度は供給開始剤濃度の $1/32$ 倍量であった。

管型反応器を出たシロップの重合体含有率は 32.0% 、 25°C における粘度は 159 ポイズであった。またシロップ中の重合体の数平均重合度は 790 であり、重合度分布の多分散度は 2.18 であった。

このシロップにアソビスジメチルバレロニトリル0.04%を添加して、実施例1の連続重合装置を用い、加熱重合区域を16分間で通過させる他は実施例1と同一条件で重合を完結させて樹脂板を得た。この製品の還元粘度は2.49dl/gで、残留単量体濃度は0.5%であり、重合発泡および加熱発泡はいずれも生じなかった。

実施例3

第一の槽型反応器、第二の槽型反応器および管型反応器の容積比を1:0.5:0.5にした以外は実施例1と同じ型式の装置を用いた。アソビスイソブチロニトリルを0.046%含有するメチルメタクリレート系単量体を第一の槽型反応器における平均滞留時間が97.8秒となるよう連続的に供給し、さらに反応混合物の量に対して0.024%となるようアソビスイソブチロニトリルの2%メチルメタクリレート単量体溶液を第二の反応器に追加供給し反応を行った。各反応器の温度は160℃、圧

(6 7)

じなかった。

実施例4

前段にリボン状攪拌翼を設置した攪拌槽型反応器を3個直列に配列し、後段に攪拌軸を有し、該攪拌軸上に軸に垂直方向に設置したピンが管壁に垂直に軸に向って設置した固定ピンと互いに拭い合うように配置してなる管型反応器を配列してなる四段式連続反応装置を使用した。各々の反応器の容積比は1:0.5:0.5:1であった。アソビスイソブチロニトリルを0.046%含有するメチルメタクリレート単量体を第一の槽型反応器における平均滞留時間が97.8秒となるよう連続的に供給し、さらに反応混合物の量に対してそれぞれ0.024%、0.032%となるようアソビスイソブチロニトリルの2%メチルメタクリレート単量体溶液を第二および第三の槽型反応器に追加供給して反応を行った。各反応器の温度は160、162、164℃および165℃であ

(6 9)

力は6.0気圧に維持した。

管型反応器を出たシロップの重合体含有率は29.8%、25℃における粘度は23.0ポイズであり、各反応器において生成した重合体の割合は62:32:6であった。また、第一および第二の槽型反応器における残留開始剤濃度の供給開始剤濃度に対する割合はそれぞれ1/21および1/11倍量であった。最終シロップ中の残留開始剤濃度は0.01ppm以下であり、シロップ中の重合体の数平均重合度は605、重合度分布の多分散度は2.15であった。

このシロップにアソビスジメチルバレロニトリル0.04%を添加して、実施例1の連続重合装置を用い、加熱重合区域を18分間で通過させる他は実施例1と同一条件で重合を完結させて樹脂板を得た。この製品の還元粘度は2.26dl/gで、残留単量体濃度は1.2%であり、重合発泡および加熱発泡はいずれも生

(6 8)

り、圧力は各反応器共に6.3気圧であった。

管型反応器を出たシロップの重合体含有率は45.3%、粘度は1.680ポイズであり、各反応器において生成した重合体の割合は43:22:32:3であった。また第一、第二および第三の槽型反応器における残留開始剤濃度の供給開始剤濃度に対する割合はそれぞれ1/21、1/13および1/15倍量であった。最終シロップ中の残留開始剤濃度は0.01ppm以下であり、シロップ中の重合体の数平均重合度は615、重合度分布の多分散度は2.12であった。

このシロップを単量体で希釈して得た重合体含有率が35.0%で、粘度が95.5ポイズのシロップにアソビスジメチルバレロニトリル0.04%を添加して、実施例1の連続重合装置を用い、加熱重合区域を14分間で通過させる他は実施例1と同一条件で重合を完結させて樹脂板を得た。この製品の還元粘度は

(7 0)

2.02dl/gで、残留単量体濃度は0.8%であり、重合発泡および加熱発泡はいずれも生じなかった。

実施例5

各々の反応器の容積比を1:0.5:0.33:0.2にした以外は実施例4と同じ型式の装置を使用した。第一の反応帯における平均滞留時間が106秒となるようメチルメタクリレート単量体を連続的に供給し、各々槽型反応器には反応混合物の量に対してそれぞれ0.104、0.054および0.054%のアソビスイソブチロニトリルを連続的に供給し、反応を行った。各反応器の温度は160、163、165および166℃であり、圧力は各反応器共に6.3気圧であった。

管型反応器を出たシロップの重合体含有率は62.5%、25℃における粘度は8,700ポイズであった。また、第一、第二および第三の槽型反応器における残留開始剤濃度の供給

(71)

積比を第1表に示す値にし、管型反応器の容積を第一の槽型反応器の0.5倍にした以外は実施例1と同様の方法で行った。重合開始剤として第1表に示した種々のラジカル重合開始剤を使用し、反応混合物の量に対する重合開始剤の量の割合がそれぞれ第1表の値となるよう第一および第二の槽型反応器に分割して供給し、単量体としてメチルメタクリレート単量体を使用し、第1表に示した種々の温度および平均滞留時間で反応させて第2表に示す重合体含有率、粘度および数平均重合度のシロップを得た。また第一および第二の槽型反応器における残留開始剤濃度の供給開始剤濃度に対する割合はそれぞれ第1表に示す値であった。いずれの場合もシロップ中の残留開始剤濃度は0.01 ppm以下であり、60℃において3時間静置加熱しても重合体含有率および粘度には全く変化を認めなかった。また、シロップ中の重合体の重合度分布の多

(73)

開始剤濃度に対する割合はそれぞれ1/24、1/15および1/12倍量であった。最終シロップ中の残留開始剤濃度は0.01 ppm以下であり、シロップ中の重合体の数平均重合度は415、重合度分布の多分散度は2.10であった。

このシロップを単量体で希釈して得た重合体含有率が40.3%で、粘度が550ポイズのシロップにビス(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート0.05%を添加して、実施例1の連続重合装置を用い、加熱重合区域を13分間で通過させる他は実施例1と同一条件で重合を完結させて樹脂板を得た。この製品の還元粘度は1.82dl/gで、残留単量体濃度は1.3%であり、重合発泡および加熱発泡はいずれも生じなかった。

実施例6~14

第一の槽型反応器と第二の槽型反応器の容

(72)

分散度は2.2以下であった。

これらのシロップに重合開始剤としてそれぞれ第3表に示す量のアソビスジメチルパレロニトリルを添加して、実施例1の連続重合装置を用い、加熱重合区域をそれぞれ第3表に示した時間で通過させる他は実施例1と同一条件で重合を完結させて樹脂板を得た。これらの製品の還元粘度および残留単量体濃度はそれぞれ第3表に示す値であり、いずれの場合も重合発泡および加熱発泡は共に生じなかった。

(74)

第 1 表 シ ロ ッ プ の 製 造 条 件

実施例	重 合 剤			1)	重合温度	2)	残留開始剤濃度 ³⁾	
	名 称	第 1 槽 供給濃度	第 2 槽 供給濃度				第 1 槽	第 2 槽
6	アソビスジメチルバレロニトリル	0.065 %	0.017 %	1:0.25	140 °C	225 秒	1/56	1/15
7	"	0.18	0.048	"	"	165	1/43	1/11
8	ベンゾイルパーオキサイド	0.05	0.025	1:0.5	180	117	1/63	1/32
9	ラウロイルパーオキサイド	0.07	0.018	1:0.25	150	218	1/54	1/14
10	イソプロピルパーオキシジカーボネート	0.03	0.0075	"	130	347	1/64	1/17
11	セカンダリーブチルパーオキシジカーボネート	0.055	0.014	"	"	323	1/62	1/16
12	ビス(4-ターシャリーブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート	0.09	0.030	1:0.33	"	"	1/118	1/40
13	ターシャリーブチルパーオキシビバレート	0.09	0.032	"	140	166	1/31	1/11
14	アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキサイド	0.11	0.029	1:0.25	120	266	1/77	1/20

注 1) 第一の槽型反応器と第二の槽型反応器の容積比を示す。

2) 第一の槽型反応器における平均滞留時間を示す。

3) 各槽型反応器における残留開始剤濃度の供給開始剤濃度に対する割合を示す。

(7 5)

第 2 表 シ ロ ッ プ の 物 性

第 3 表 樹脂板の製造条件および物性

実施例	重合率	粘 度	数平均 重合度	残留開始剤濃度	重合度分布の多分散度
6	31.9 %	83.7 ポイズ	735	0.0/ppm以下	2.07
7	44.3	94.3	380	"	2.13
8	30.8	56.1	1150	"	2.04
9	25.4	76.2	1145	"	2.06
10	25.5	79.3	1150	"	2.05
11	32.1	224	885	"	2.06
12	35.0	549	895	"	2.03
13	34.5	43.3	525	"	2.13
14	31.8	15.8	505	"	2.06

実施例	重合開始 剤濃度	4) 加熱重合 時 間	還元粘度	残留単量 体濃度	重合発泡	加熱発泡
6	0.04 %	16 分	2.40 dl/g	0.9 %	生ぜず	生ぜず
7	0.02	14	1.79	1.3	"	"
8	0.05	"	2.85	1.5	"	"
9	0.07	16	2.52	1.1	"	"
10	0.06	17	2.72	1.2	"	"
11	0.04	15	2.66	"	"	"
12	0.03	"	2.89	1.3	"	"
13	0.04	"	1.91	0.9	"	"
14	"	17	1.99	1.2	"	"

注 4) 重合性液状組成物が加熱重合区域を通過するに要する時間を示す。

(7 6)

(7 7 完)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.